(昭和 39 年 8 月 17 日受理)

脂肪族ジアミンの合成に関する研究 (第 11 報)

1, 7-ジシアノヘプテン-3 の合成

木 村 午 朗*・海 地 昭 三*・藤 掛 史 朗*

Studies on the Syntheses of Aliphatic Diamines. XI.

Synthesis of 1, 7-Dicyanoheptene-3

Goro KIMURA*, Shozo KAICHI* and Shiro FUJIGAKE*

The reaction conditions for the synthesis of 1,7-dicyanoheptene-3 from 1,7-dichloroheptene-3 or 1,4,7-trichloroheptane which was obtained through ring opening reaction of 3-(2-tetrahydrofuryl) propanol with hydrogen chloride have been investigated. When 1,7-dichloroheptene-3 was treated with sodium cyanide by using 70-80% methyl cellosolve, ethyl cellosolve, DMSO, or methanol as a solvent, 1,7-dicyanoheptene-3 was obtained in 90-96% yield. When this reaction was conducted in an aqueous medium containing a quarternary ammonium salt type cationic surface active agent, the yield dropped to 70%. Catalytic vapor phase reaction between 1,7-dichloroheptene-3 and hydrogen cyanide at high temperatures in the presence of granular active carbon impregnated with metal chlorides resulted in the formation of only olefins. 1,7-Dicyanoheptene-3, however, was obtained in 25% yield upon treatment of the 1,7-dichloro-olefin with hydrogen cyanide in liquid ammonia. Using sodium cyanide, it was possible to convert 1,4,7-trichloroheptane selectively into 1,7-dicyano-4-chloroheptane, which was then dehydrochlorinated at 250~280°C. *in vacuo* to give 1,7-dicyanoheptene-3 in 73% yield.

I. 緒 言

フルフラールとアセトアルデヒドを出発原料とする 1,9-ノナメチレンジアミンの合成工程¹⁾のうち, 1,7-ジシアノヘプテン-3 の合成法について検討したものである。3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノールを塩化水素で開環²⁾して 1,4,7-トリクロルヘプタンを得た後, 触媒の

存在下で気相脱塩化水素反応³⁾をおこなわせることにより, 1,7-ジクロルヘプテン-3 が得られる。1,7-ジクロルヘプテン-3 はそのままニトリル化すると 1,7-ジシアノヘプテン-3 を得ることができる。1,4,7-トリクロルヘプタンからは図 1 に示す 2 つの方法により 1,7-ジシアノヘプテン-3 を合成することができる。第 1 の方法は 1,4,7-トリクロルヘプタンを脱塩化水素して, 1,7-ジクロルヘプテン-3 としたのちニトリル化する方法, 第 2 の方法は 1 級塩素と 2 級塩素の反応性を利用し, 1 級塩素を選択的にニトリル化して 1,7-ジシアノ-4-クロルヘプタンとしたのち脱塩化水素反応をおこなわせる方法であり,

* 東洋高圧工業 K. K. 中央研究所 (横浜市戸塚区公田町)

* Central Research Laboratory, Tōyō Kōatsu Industries, Inc., (Kuden-Cho, Totsuka-Ku, Yokohama City, Japan)

後者は α, ω -ジニトリルの製法として新規なものと考えられる。本法ではこれら二法におけるニトリル化合成条件について報告する。本報告に使用する物質略号を図1のカッコ内に示した。

図 1

II. 原料, 試薬

1. 1,7-ジクロロヘプテン-3, 1,4,7-トリクロロヘプタン TPA を塩化水素で開環してえた1,7-DCH-3^{*)}と1,4,7-TCH^{*)}をステンレス製シングルタンヘリックス充填塔蒸留器で精留し, 70~71°C/3 mmHg (d_4^{25} 1.0853, n_D^{25} 1.4700) の留分をとればほとんど純粋な1,7-DCH-3がえられる。ガスクロマトグラフによる純度は99.5%以上である。また同じ精留において, 81~82°C/3 mmHg (d_4^{25} 1.1881, n_D^{25} 1.4875) の留分をとれば, ほとんど純粋な1,4,7-TCHがえられる。ガスクロマトグラフによる純度は99.5%以上である。

2. シアン化ナトリウム 試薬一級 (純正化学製) を粉末にし, 乾燥後用いた。硝酸銀滴定法による純度は95.0%である。

3. メチルセロソルブ, エチルセロソルブ, ジメチルスルホキサイド (DMSO) いずれも市販一級品をそのまま用いた。

III. 実験および結果

1. 1,7-DCH-3のニトリル化 この種の反応については従来, 多数の文献が発表されているが, 本報で示す1,7DCNH-3の合成についての文献は見当たらないから, その概略を報告する。

i. 有機溶媒中のニトリル化 有機溶媒としてはメタノール, エチルセロソルブ, メチルセロソルブ, 含水メチルセロソルブおよびDMSOについて検討した。どの場合にも操作上の問題点は反応熱の制御であって, 特にDMSOや含水セロソルブを溶媒とすると, 反応初期の急激な発熱は大きな問題となる。これらの実験結果を表1に示した。

a. DMSO 溶媒の場合¹⁾ シアン化ナトリウム所要量とDMSOの混合物を90°Cに加熱したのち, かきまぜながらこの中へ1,7-DCH-3を滴下した。滴下すると急激に反応して反応混合物の温度は瞬間的に上昇し, 滴下をやめれば間もなく反応が終って放熱により温度が降下する。滴下速度を調節して反応混合物を100~130°Cに保持しながら滴下を終了した。滴下に約30 minを要した。滴下後, さらに100°Cに加熱しながら1 hrかきまぜる。放冷後1 lの水を加え, エーテルで抽出し, 抽出液を

表 1 各種有機溶媒中における1,7-DCH-3のニトリル化反応

実験番号	1,7DCH-3 g	シアン化 ナトリウム g	NaCN 過剰率 %	溶媒の種類と量 gr	反応温度 °C	反応時間 hr	シアノヘプ タジエン			ジニトリル (%) ^{*)}
							クロルシア ノヘプテン	収率	率	
1	50.0	31.0	0	エチルセロソルブ 150	138~140	8	—	—	—	83.5
2	50.0	31.0	0	エチルセロソルブ 75	138~140	8	—	—	—	70.2
3	50.0	31.0	0	メタノール 150	150	8	—	—	—	91.0
4 ^{*)}	50.0	31.0	0	メチルセロソルブ 100	127~130	3	—	—	—	88.8
5	60.0	37.2	0	メチルセロソルブ 120	127~130	6	9.1	0	—	90.9
6	60.0	38.2	3	80%メチルセロソルブ ^{*)} 45	107~112	8	4.2	0.7	—	95.1
7	60.0	37.2	0	80%メチルセロソルブ 30	107~112	8	3.3	6.9	—	89.4
8	60.0	38.9	5	80%メチルセロソルブ 120	107~112	4	7.9	0	—	92.1
9	60.0	38.2	3	80%メチルセロソルブ 45	90	24	2.2	6.9	—	90.9
10	60.0	38.2	3	70%メチルセロソルブ 120	107~112	8	4.3	3.9	—	91.8
11	60.0	38.2	3	70%メチルセロソルブ 120	90	24	3.1	8.1	—	88.1
12	60.0	38.2	3	DMSO 200	90~130	1.5	—	—	—	96.0
13	60.0	38.2	3	DMSO 150	90~130	2	—	—	—	95.0

^{*)} 理論値に対する値

^{*)} 反応促進の目的でヨウ化ナトリウム3 gを添加した。

^{*)} メチルセロソルブ80部と水20部の溶液

水洗, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 分留し 1,7-DCNH-3 (bp 152~160°C/5mmHg) を収率 96.0% でえた。前留分は若干の DMSO であって反応副生物はほとんどない。

b. 含水セロソルブ溶媒の場合 表 1 実験 No 6, 7 のように 1,7-DCH-3 の 60 g 程度をニトリル化する場合 1,7-DCH-3, シアン化ナトリウム, 含水セロソルブの三者をあらかじめ混合しておいてから, かきまぜつつ加熱しても危険はないが, 2~3 モル以上の比較的大量を一度にニトリル化しようとする時は注意が必要となる。筆者らは 1,7-DCH-3 1 kg と 80% セロソルブ (メチルセロソルブ 80 部, 水 20 部) 1 kg との混合液をあらかじめ 90~95°C に加熱しておき, この中へ粉末シアン化ナトリウム 630 g をリービヒ型冷却管を通してすこしづつ添加後, 110~112°C に 2 hr 加熱する方法により, 85~92% の収率で 1,7-DCNH-3 を得ることができた。

c. メタノール, メチルセロソルブ, エチルセロソルブ溶媒の場合 メタノール溶媒の場合はニトリル化原料混合物を密閉容器に入れ, 130~150°C に 8 hr 振とう加熱すれば収率よくジニトリルがえられた。

エチルセロソルブ, メチルセロソルブ溶媒の場合は常圧下, かきまぜつつ還流下に加熱すればよい。

d. 生成物 えられた 1,7-DCNH-3 の赤外線吸収スペクトルは図 2 上の通りで, 975 cm⁻¹ のトランス C=C の吸収は原料の 1,7-DCH-3 と同一波数である。これはニトリル化の際に二重結合の移動が起っていないことを示す。もし移動が容易ならば 1,7-DCNH-2 を経由して, 1,7-DCNH-1 を生成し, C≡N 結合との間に共役系を形成して C=C の吸収波数はかなりの変移を示すはずである。

元素分析値 C₉H₁₂N₂ として

	C	H	N
計算値 (%)	72.93	8.16	18.91
実測値 (%)	73.11	8.10	18.85

なお, えられた 1,7-DCNH-3 50 gr をメタノール 100 g, 液体アンモニア 50 cc, ラネーニッケル 2 gr, 水素初圧 120 kg/cm², 反応温度 130~140°C で接触水添し, 生成物を分留し, bp 106~108°C/5 mmHg で 1,9-ノナメチレンジアミン 45 gr をえた。ここにえたジアミンのピクレートは mp 92°C で, 既知 1,9-ノナメチレンジアミンからのピクレート (融点 92°C) と混融して融点降下を示さない。ニトリル化の生成物は 1,7-DCNH-3 と確認された。

なお各実験のニトリル化生成物を分留すると, 少量づつではあるが 55~110°C/3 mmHg で前留分が留出した。ガスクロマトグラフィー分析, 分留等の方法によりこの

前留分は主として二成分からなることが判明した。一方は (1) 55~60°C/3 mmHg で留出し他方は (2) 98~110°C/3 mmHg の範囲で留出する。留分 (1) の赤外線吸収スペクトル (図 2 下) は 908, 1010, 1610, 1660, 1815 cm⁻¹ (末端ビニル) 957 cm⁻¹ (共役ジエン), 2250 cm⁻¹ (ニトリル) に強い吸収を有し, 975 cm⁻¹ 付近 (単独トランス C=C) に吸収がないこと, および紫外線吸収スペクトル (エタノール溶媒中) が 226 mμ に顕著な吸収を有することおよびチッ素分析値から, その主成分は 1-シアノヘプタジエン-4,6 [N 11.43% (計算値 11.56%)] と推定される。留分 (2) の赤外線吸収スペクトル (図 2 中) は 975 cm⁻¹ (単独トランス C=C), 2250 cm⁻¹ (ニトリル), 660 cm⁻¹ (C-Cl) の吸収が強く, またニトリル化すると 1,7-DCNH-3 を生成することおよび塩素分析値から, 1-シアノ-7-クロルヘプテン-3 [Cl 22.34 (計算値 22.49%)] または 1-シアノ-7-クロルヘプテン-4 のいずれかであると判定された。留分 (1) (2) とも収量が少ないから蒸留分析では正確な収量を求めにくい。表 1 の収率はニトリル化生成物をガスクロマトグラフィーにかけ, アゼライン酸ジメチルエステルを内部標準物質として定量してえた値である。なお, 80% メチルセロソルブを溶媒とし, シアン化ナトリウムの過剰率 3%, 反応温度 107~112°C, 反応時間 8 hr という条件でニトリル化をおこなった場

図 2

上 1,7-ジシアノヘプテン-3 の赤外線吸収スペクトル
中 1-シアノ-7-クロルヘプテン-3 の赤外線吸収スペクトル
下 1-シアノヘプタジエン-4,6 の赤外線吸収スペクトル

図3 シアンヘプタジエン生成率と溶媒倍率の関係

合の1-シアンヘプタジエン-4,6の生成率と溶媒倍率(原料1,7-DCH-3に対する重量倍率)との関係をガスクロマトグラフィーで分析した結果を図3に示した。図3で見られるとおり, 溶媒倍率の小さいほど1-シアンヘプタジエン-4,6の生成量は少ない。

e. 1,7-DCNH-3の物理定数 表2に1,7-DCNH-3の物理定数の測定値を示す。

表2 1,7-DCNH-3の物理定数

粘 度*1		比 重*2		屈 折 率*3		沸 点*4	
°C	センチポイズ cp	°C	d ₄	n _D ²⁰	n _D ²⁵	圧 力 mmHg	°C
20	10.10	20	0.9432	n _D ²⁰ 1.4632		20	194
40	5.41	40	0.9315	n _D ²⁵ 1.4705		17	190
60	3.27	60	0.9172			15	187
80	2.12	80	0.9007			12	181
						10	176
						8	169
						5	154

注*1 粘度: オストワルド型粘度計を用い, 水を標準物質として試料の比粘度を20, 40, 60, 80°Cにおいて求め(水の流下秒数が常に30sec以上であるように毛细管をえらんだ), 試料の比粘度と水の絶対粘度とから試料の絶対粘度を算出した。

*2 比重: オストワルド型比重計により測定した。

*3 屈折率: アッペ型屈折計で測定した。

*4 沸点: 種々の圧力でウィドマー型精留管をつけて1,7-DCD H-3を精留し, その留出温度を沸点とみなした。

1,7-DCNH-3の絶対粘度を η (センチポイズ), 絶対温度をT(°K)とすると, これらの間には[1]式の関係が成立する。

$$\log \eta = (10975/T) - 2.797 \dots \dots \dots [1]$$

ii. 水溶媒中のニトリル化 水を溶媒として1,7-DCH-3をシアン化ナトリウムでニトリル化しようとする場合には乳化剤を併用する必要がある。この場合, 乳化剤としては第4級アンモニウム型の陽イオン性界面活性剤が有効で, 中性または陰イオン性活性剤ではニトリル化反応が進行しない。第4級アンモニウム型化合物のニトリル化促進作用²⁾と考え合わせて興味ある事実である。以下に実験例を示す。

1,7-DCH-3 52 gr, シアン化ナトリウム 48 gr (約50%過剰), コータミン86(花王石ケン製, 第4級アンモニウム型界面活性剤) 3 gr, 水 200 grの混合物を104°Cで10 hr かきまぜる。かきまぜを停止すると熱時には二層に分離し, 上層を分留すると, 1,7-DCNH-3がbp 135~140°C/2 mmHgで留出する。収量32.0 gr (70%)。その他, 前留分として1-クロロ-7-シアンヘプテン-3が98~110°C/2 mmHgで留出し, その収量は6.6 gr (13.5%)である。残余の16.5%は主として水溶ロスであり, 生成ニトリルがアミドまたはカルボン酸になって損失したと考えられる。なお本法でえたジニトリルはわずかに白濁を有し, その濁りの本体はアミドであることが赤外線吸収スペクトルから確認された。

iii. シアン化水素を用いるニトリル化 有機クロライドのニトリル化剤としては各種の金属サイアノイドが使用されるが³⁾, 工業的に使用しやすいものは固形シアン化ナトリウム, またはシアン化ナトリウム水溶液, あるいはシアン化水素である。シアン化ナトリウムはシアン化水素をカセイソーダで中和して製造する関係上, もしシアン化水素による直接ニトリル化が好収率で進みうるならば, コストの点を考えると最もよいわけである。この意味からシアン化水素による直接ニトリル化を検討した。

シアン化水素による直接ニトリル化について従来の文献を探してみると, アリール性不飽和クロライドの場合⁴⁾以外は成功した例がほとんど見当たらない。わずかにDutcher⁵⁾らが低級アルケニルまたはアルカニルクロライドとシアン化水素との混合ガスをシリカゲル触媒層に通じ, 500°Cの高温気相反応でニトリルをうることに成功したとの報告があるのみである。筆者らは1,7-DCH-3をシアン化水素で直接ニトリル化することを試みたが, はなはだ困難であった。以下にこの実験結果を記す。

a. 金属塩化物触媒の存在下における脱塩化水素的ニトリル化の試み 塩化アルミニウム, 塩化第二スズ, 塩化第一鉄, 塩化亜鉛のそれぞれを含浸させた粒状活性炭上を200~350°Cの各種温度で, シアン化水素(大過剰)と1,7-DCH-3の混合ガスを通じるか, または1,7-DCH

-3 を 80~150°C に保持し、これに上記の金属塩化物触媒を加え、かきまぜつつシアン化水素を通じることにより、1,7-DCH-3 とシアン化水素との間の脱塩化水素的ニトリル化を試み、この生成物を赤外線吸収スペクトルで判定したが、いずれもニトリルを得ることができなかった。とくに、250°C 以上の高温気相反応ではオレフィン生成が主反応であった。

b. 液体アンモニア中でのシアン化水素によるニトリル化 液体アンモニアを溶媒として1,7-DCH-3 にシアン化水素を作用させる場合、25% 程度の収率で1,7-DCNH-3 がえられた。

オートクレープ中に所要量の1,7-DCH-3、シアン化水素、液体アンモニアを加え、ときにはメタノール、ベンゼンなどの溶媒を加え、0~130°C の種々の温度で反応させた。反応後、液体アンモニア、シアン化水素を蒸発除去し、残留物に水を加えてエーテル抽出し、エーテル層を2N 塩酸で洗浄してアミン性物質を除き、エーテル層をガスクロマトグラフ法により分析して1,7-DCNH-3 およびクロルシアノヘプテンの生成率と未反応1,7-DCH-3 の残留率を求めた。これらの総和を100% から差引いた残りをアミン性物質とみなした。反応条件と結果を表3に示す。

エーテル抽出した際の水層と、エーテル層を稀塩酸で洗浄した洗液とを合して、これにカセイソーダ(粒状)を大過剰に加えると、アミン類混合物が塩析されて上層に分離する。このアミン類混合物を分留するとbp 65~67°C/3 mmHg で20~30%の収率で1,7-ジアミノヘプテン-3 (n_D^{25} 1.4728, d_4^{25} 0.8732) が留出するが、大部分

はもっと高沸点の物質であって、おそらく2級、3級のポリアミン類と考えられる。

2. 1,4,7-TCH のニトリル化 一般に1級ハロゲン化合物は2級ハロゲン化合物よりもニトリル化を受けやすい⁶⁾から、1,4,7-TCH をニトリル化すれば1,7-位が選択的にニトリル化されて1,7-ジシアノ-4-クロルヘプタンを生成することが予想された。事実、筆者らの実験によると1,4,7-TCH のニトリル化は1,7-位において選択的に進行する。もしこの場合シアン化ナトリウムが過剰にあれば、一部はさらに4位にニトリル化が進んで若干の1,4,7-トリシアノヘプタン(未確認)を生成するが、むしろシアン化ナトリウムは脱塩化水素を促進して1,7-DCNH-3 を生成する傾向のあることが判明した。以下に実験の詳細を記す。

i. 実験 (1) 1,4,7-TCH 100 gr (0.49 mol) に対してシアン化ナトリウム 50.4 gr (純度 95%, NaCN 0.98 mol) とメチルセロソルブ 200 gr とを加え、124°C で6 hr 反応させ、冷却後沈澱をろ別し、ろ液からメチルセロソルブを留去し、残留物に水を加えてエーテル抽出し、エーテル層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、エーテルを留去すると黒カッ色油状物(A) 94.5 gr が残留する。この油状物(A) 30 gr を減圧分留したところ、まず浴温 250°C 以下においてbp 100~180°C/22 mmHg の範囲で前留分 2.2 gr が留出し、つぎに浴温 250~280°C において分解ガスを放出しつつbp 180~195°C/22 mmHg の主留分 23.5 gr をえた。この主留分を再留し、bp 170~180°C/22 mmHg の留分(1) 3.6 gr (Cl 分析値 22.38%) とbp 180~190°C/22 mmHg の留分(2) 17.0 gr を

表 3 液体アンモニア溶剤中における1,7-DCH-3 とシアン化水素との反応

実験 No	DCH g	HCN g	HCN 過剰率 (%)	液体アン モニア cc	添 加 溶 媒 g	温 度 °C	反応時間 hr	ジシアノ ヘプテン	クロルシア ノヘプテン	ジクロル ヘプテン	アミン類 (%) ^{*1}
								収	率		
1	50	17.5	8	55	—	100	5	(あ め 状 物)			—
2	50	17.5	8	250	—	100	2	20	0	0	80
3	50	17.5	8	250	—	60	8	23	0	0	77
4	50	35.0	116	250	—	40	8	25	0	0	75
5	50	17.5	8	250	—	25	8	9	24	32	65
6	50	17.5	8	250	—	20	27	0	13	48	61
7	50	17.5	8	250	—	0~10	70	9.5	10	10.5	70
8	76.5 ^{*2}	17.5	8	250	—	20	8	13	0	0	87
9	50	17.5	8	100	ベンゼン 150	100	2	7	0	0	93
10	50	17.5	8	125	メタノール 125	60	4	10	3	1	86
11	50	17.5	8	50	メタノール 250	130	8	0	0	3	97
12	50	17.5	8	200	水 100	60	8	5	0	1.6	93.4
13	50	17.5	8	200	水 100	60	3	0	3	41	56
14	50	17.5	8	150	水 100	60	3	0	0	56	44

*1 理論値に対する値

*2 実験番号 8 は 1,7-ジブロムヘプテン-3 を原料とした。

えた。留分 (2) 10 gr を 35% 塩酸 50 gr と混じて 25~30°C に 2.5 hr 放置したのち、氷水中に注ぐと白色のジアミドが析出した。このジアミドを 3 級ブチルアルコールから再結晶して mp 154~155°C の結晶をえた。これは前記 図 2 の方法でえた既知 1,7-DCNH-3 から同様に調製したジアミドと混融試験の結果、融点降下を示さず同一物と考えられる。したがって留分 (2) は 1,7-DCNH-3 であることが確認された。1,4,7-TCH を基準とする 1,7-DCNH-3 (留分 2) の収率は 73.5% である。

なお留分 (1) は Cl 分析値が 22.38% であること、ガスクロマトグラフ分析の結果、および赤外線吸収スペクトル図が 図 2 記載の 1-クロル-7-シアノヘプテンのそれに類似することなどから、その主成分は 1-クロル-7-シアノヘプテン (Cl 計算値 22.49%) と判断される。また、上述の油状物 (A) の赤外線吸収スペクトルは 975 cm^{-1} 付近の トランス C=C の吸収をまったく示さないのに反し、これを分解蒸留してえた留分 (1) (2) とも、975 cm^{-1} に強い吸収を示す。このことから 1,7-DCNH-3、1-クロル-7-シアノヘプテンの生成経路として 図 6 に示す反応経路が考えられる。

図 6 1,4,7-TCH から 1,7-DCNH-3 および 1-クロル-7-シアノヘプテン-3 または 4 の合成

ii. 実験 (2) 実験 (1) でえた油状物 (A) 50 gr に対し、さらにシアン化ナトリウム 27 gr を加え、メチルセロソルブ中で 12 hr 還流加熱後、水を加えてエーテル抽出し、エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水してからエーテルを留去し、残留油状物 (B) 42.6 gr をえた。油状物 (B) の赤外線吸収スペクトルは 975 cm^{-1} のトランス C=C 吸収を強く示し、また全体の形状が 1,7-DCNH-3 に類似していること、Cl 分析値が 0.0% であることなどから、その主成分は 1,7-DCNH-3 と推定される。この油状物 (B) を分留すると bp 125~148°C/2 mmHg

で 1,7-DCNH-3 25.0 gr が留出し、さらに bp 200~220°C/2 mmHg で 6.4 gr が留出する。後者の詳細な物質確認はおこなっていないが、赤外線吸収スペクトルにおいて 2250 cm^{-1} のニトリルの吸収が異常に強く、1,4,7-トリシアノヘプタンと判断される。

IV. 結 論

1) THFPA を塩化水素で開環してえられる 1,7-DCNH-3 または 1,4,7-TCH から 1,7-DCNH-3 の合成条件について検討した。

2) 1,7-DCH-3 をシアン化ナトリウムでニトリル化するとき溶媒に 70~80% メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、DMSO、メタノールを用い 90~130°C で反応させると収率 90~96% で 1,7-DCNH-3 をうる。

3) 溶媒に水、乳化剤に 4 級アンモニウム型の陽イオン界面活性剤を使用すると収率 70% である。

4) 金属塩化物を含浸させた粒状活性炭触媒の存在下に 1,7-DCH-3 とシアン化水素を 200~350°C の高温気相反応、および 80~150°C の液相反応で検討したが、ジニトリルは生成せずにオレフィンのみが生成した。

5) 液体アンモニア溶媒中でシアン化水素を反応させると 1,7-DCNH-3 を収率 25% でうる。

6) 1,4,7-TCH をシアン化ナトリウムで 1 級塩素を選択的にニトリル化した後、減圧下 250~280°C に加熱し、脱塩化水素反応をおこなわせることにより、1,7-DCNH-3 を収率 73% でえた。

付記 本研究の発表を認可下された東洋高圧工業 K K 野村社長および激励を賜った稲葉弥之助技術顧問に深謝申します。

文 献

- 1) 木村, 山本, 伊藤, 有合化 **23** 42 (1965)
- 1) R.A. Smiley, *J. Org. Chem.* **25** 257 (1960)
L. Friedman et al., *J. Org. Chem.* **25** 877 (1960)
- 2) H. B. Copelin, G. B. Crane, *USP* 2,779,781 (1957)
- 3) E. Müller, *Methoden d. org. Chem.* Vol **8** p. 290, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart (1952)
- 4) Du Pont, *BP* 646,969 (1950), 646,966 (1950)
- 5) H.A. Dutcher, I.L. Wolk, *USP* 2,467,373 (1949)
- 6) M.J. Astle, "Industrial Organic Nitrogen Compound" p. 211, Reinhold N.Y. (1961)
- 7) 木村, 近岡, 有合化 **22** 643 (1964)
- 8) 木村, 山本, 末吉, 有合化 **23** 136 (1965)